

PCT/JP2004/010853
13. 9. 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

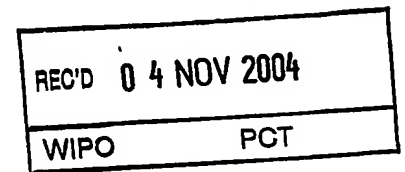
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 7 月 2 9 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 2 0 3 4 1 2
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 2 0 3 4 1 2]

出 願 人 東 亜 合 成 株 式 有 限 公 司
Applicant(s):

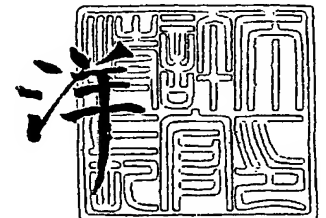


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年 1 0 月 2 1 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願

【整理番号】 M50729G2

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会
社 新製品開発研究所内

【氏名】 田内 久仁和

【発明者】

【住所又は居所】 愛知県名古屋市港区船見町 1 番地の 1 東亜合成株式会
社 新製品開発研究所内

【氏名】 鈴木 浩

【特許出願人】

【識別番号】 000003034

【氏名又は名称】 東亜合成株式会社

【代表者】 山寺 炳彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043432

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

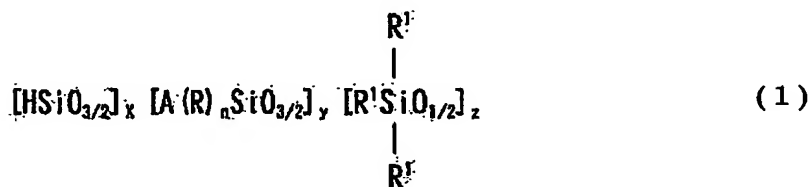
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ケイ素含有高分子化合物、耐熱性樹脂組成物及び耐熱性被膜

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記一般式 (1) で表され、重量平均分子量が 500～500,000 であるケイ素含有高分子化合物。

【化 1】



〔式中、Aは炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2～10の有機基、Rは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20の2価の芳香族基もしくは炭素数3～20の2価の脂環式基、nは0または1、R¹はHもしくは炭素数1～10のアルキル基（1分子中のR¹は同種でも2種以上の異種の組み合わせであってもよい）、x、yは正の数であり、zは0または正の数であって、0 ≤ z / (x + y) ≤ 2 かつ 0.2 ≤ y / x ≤ 5 である。〕

【請求項 2】 請求項 1 記載のケイ素含有高分子化合物における Si 原子に結合する H 原子と請求項 1 記載のケイ素含有高分子化合物の他の化合物における炭素-炭素不飽和基との反応によるヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物。

【請求項 3】 請求項 1 記載のケイ素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させた耐熱性被膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、新規なケイ素含有高分子化合物、そのヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物、及びケイ素含有高分子化合物の熱ヒドロシリル化反応により形成される耐熱性被膜に関する。

【0 0 0 2】

【従来 of 技術】

従来、ケイ素含有化合物用いた耐熱性樹脂組成物として、特開 2 0 0 0 - 2 6 5 0 6 5 号公報に記載された水素化オクタシルセスキオキサンービニル基含有化合物共重合体及び特開平 9 - 2 9 6 0 4 4 号公報に記載された含シルセスキオキサンポリマーが知られている。

【0 0 0 3】

【特許文献 1】

特開 2 0 0 0 - 2 6 5 0 6 5 号公報

【特許文献 2】

特開平 9 - 2 9 6 0 4 4 号公報

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特開 2 0 0 0 - 2 6 5 0 6 5 号公報および特開平 9 - 2 9 6 0 4 4 号公報に記載された耐熱性樹脂組成物は、単離が難しく極めて高価な水素化オクタシルセスキオキサンを用いているため、実用的ではなく、また、加熱重合時に不飽和基をもつモノマーが気化して、アウトガスとなり、作業環境を汚染するという問題があった。

本発明は、加熱しても作業環境を汚染するようなガスを発生しない新規なケイ素含有高分子化合物、そのヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物及び耐熱性被膜を提供することを課題とする。

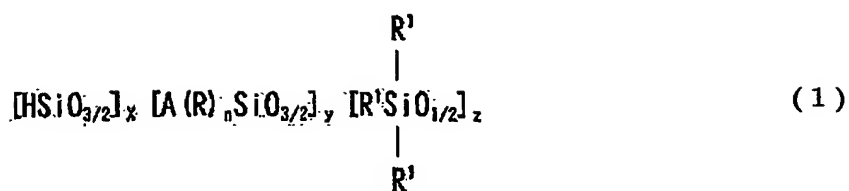
【0 0 0 5】

【課題を解決するための手段】

本発明の化合物は、下記一般式（1）で表され、重量平均分子量が 5 0 0 ~ 5 0 0 , 0 0 0 であるケイ素含有高分子化合物であり、

【0 0 0 6】

【化2】



【0007】

[式中、Aは炭素－炭素不飽和基を有する炭素数2～10の有機基、Rは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20の2価の芳香族基もしくは炭素数3～20の2価の脂環式基、nは0または1、R¹はHもしくは炭素数1～10のアルキル基（1分子中のR¹は同種でも2種以上の異種の組み合わせであってもよい）、x、yは正の数であり、zは0または正の数であって、0 ≤ z / (x + y) ≤ 2かつ0.2 ≤ y / x ≤ 5である。]

本発明の耐熱性樹脂組成物は、前記ケイ素含有高分子化合物におけるSi原子に結合するH原子と前記ケイ素含有高分子化合物の他の化合物における炭素－炭素不飽和基との反応によるヒドロシリル化重合体を含む耐熱性樹脂組成物であり、

本発明の耐熱性被膜は、前記ケイ素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させた耐熱性被膜である。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の化合物を表す上記一般式（1）において、Aは炭素－炭素不飽和基を有する炭素数2～10の有機基であり、炭素－炭素の二重結合もしくは三重結合を持つ官能基であればいずれでもよい。

好ましいAとして、ビニル基、オルトスチリル基、メタスチリル基、パラスチリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、アクリロキシ基、メタクリロキシ基、1－プロペニル基、1－ブテニル基、1－ペンテニル基、3－メチル－1－ブテニル基、フェニルエテニル基、エチニル基、1－プロピニル基、1－ブチニ

ル基、1-ペンチニル基、3-メチル-1-ブチニル基、フェニルブチニル基がある。

本発明の化合物1分子中のAは同種であってもよく、また2種以上の異種の組み合わせであってもよい。

【0009】

Rは炭素数1~20のアルキレン基、炭素数6~20の2価の芳香族基もしくは炭素数3~20の2価の脂環式基である。

好ましい炭素数1~20のアルキレン基として、メチレン基、エチレン基、n-プロピレン基、i-プロピレン基、n-ブチレン基、i-ブチレン基がある。

好ましい炭素数6~20の2価の芳香族基として、フェニレン基、ナフチレン基がある。

好ましい炭素数3~20の2価の脂環式基として、ノルボルネン骨格、トリシクロデカン骨格あるいはアダマンタン骨格を有する2価の炭化水素基がある。

nは0または1である。

【0010】

R^1 はHもしくは炭素数1~10のアルキル基である。

好ましい炭素数1~10のアルキル基として、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、i-ブチル基がある。

本発明の化合物1分子中の R^1 は同種であってもよく、また2種以上の異種の組み合わせであってもよい。

【0011】

上記一般式(1)におけるx, yは正の数であり、zは0または正の数であって、 $0 \leq z / (x + y) \leq 2$ かつ $0.2 \leq y / x \leq 5$ であることが必要である。これは、x, yおよびzがこれらの範囲を外れると、合成し難くなったり、耐熱性とならないためである。

【0012】

本発明のケイ素含有高分子化合物において、下記式(2)で示される3官能性シロキサン単位、

【0013】

【化3】



【0014】

、下記一般式 (3) で示される 3 官能性シロキサン単位、

【0015】

【化4】



(式中、A, R および n は前記と同じ)

【0016】

及び下記一般式 (4) で示される 1 官能性シロキサン単位は、各々同一又は異なる如何なるシロキサン単位と結合していてもよい。

【0017】

【化5】



(R¹ は前記と同じ)

【0018】

本発明ケイ素含有高分子化合物は、製造過程で残存する若干の水酸基、アルコキシ基、ハロゲン原子などを含んでも構わない。

【0019】

本発明のケイ素含有高分子化合物は、下記一般式 (5) で示される加水分解性シラン x モル、

【0020】

【化6】



(式中、Mは加水分解性基)、

【0021】

下記一般式(6)で示される加水分解性基含有オルガノシラン y モル、

【0022】

【化7】



【0023】

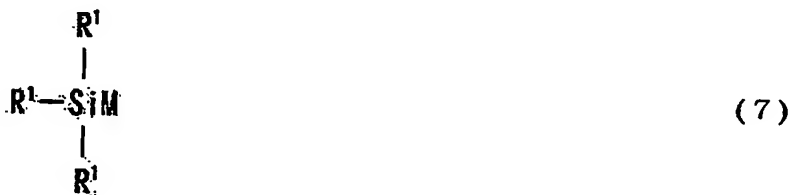
(式中、A, R, n および M は前記と同じ)

【0024】

および、下記一般式(7)で示される加水分解性基含有オルガノシラン z モルを
(ただし x, y および z は前記と同じ)、加水分解共縮合反応させることにより得られる。

【0025】

【化8】



(R¹およびMは前記と同じ)

【0026】

なお、上記の加水分解共縮合反応において、上記一般式(7)で示される加水分解性基含有オルガノシラン z モルを用いる代わりに、下記一般式(8)で示される加水分解性オルガノシラン 0.5 × z モルを用いることもできる。

【0027】

【化9】



(R¹は前記と同じ)

【0028】

上式中、Mの好ましい例として、塩素原子、臭素原子のようなハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基、イソプロポキシ基、メトキシエトキシ基のようなアルコキシ基、アセトキシ基のようなアシロキシ基等がある。

【0029】

加水分解共縮合時に、溶媒を併用してよく、好ましい溶媒として、ベンゼン、トルエン、キシレンのような芳香族系炭化水素溶媒、メタノール、エタノールのようなアルコール溶媒、アセトンのようなケトン溶媒、塩素化炭化水素溶媒などがある。

加水分解共縮合反応を促進させるために、塩酸、硫酸、リン酸、硝酸、酢酸のような酸性触媒を併用してもよい。

【0030】

本発明のケイ素含有高分子化合物は、上式(2)及び上式(3)の3官能性シロキサン単位、および、上式(4)の1官能性シロキサン単位のマール比をええただけで、分子量、樹脂粘度、耐熱性等を自由に制御できる。

また本発明のケイ素含有高分子化合物は、炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、セロソルブ溶媒のような各種有機溶媒に可溶である。

【0031】

本発明の耐熱性樹脂組成物は、本発明のケイ素含有高分子化合物のSi原子に結合するH原子と炭素-炭素不飽和基とのヒドロシリル化重合体を含有するものである。

【0032】

このヒドロシリル化反応には、触媒を使用してもしなくてもよい。

触媒を使用する場合は、白金含有触媒を用いることが好ましい。

好ましい白金含有触媒として、従来ヒドロシリル化反応用に使われているものを用いることができる。これを例示すれば、白金ジビニルシロキサン、白金環状ビニルメチルシロキサン、トリス（ジペンジリデンアセトン）二白金、塩化白金酸、ビス（エチレン）テトラクロロ二白金、シクロオクタジエンジクロロ白金、ビス（シクロオクタジエン）白金、ビス（ジメチルフェニルホスフィン）ジクロロ白金、テトラキス（トリフェニルホスフィン）白金及び白金カーボン等がある。

【0033】

このヒドロシリル化反応は、無溶剤又は溶剤存在下の何れの反応系でも進行する。溶剤を用いる場合は、この反応に通常用いられる種々の溶媒を用いることができる。これを例示すれば、炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒及びセロソルブ溶媒等の各種有機溶媒がある。

【0034】

このヒドロシリル化反応は、種々の温度で実施できるが、特に40℃以上200℃未満で行うことが好ましい。

【0035】

本発明の耐熱性被膜は、本発明のケイ素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させることにより得られる。

【0036】

本発明のケイ素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材に展開する方法として、キャスト法、スピンコート法、バーコート法等の通常の塗工方法がある。

その有機溶媒として、本発明のケイ素含有高分子化合物を溶解し得る溶剤であれば何ら制限なく使用可能であって、これを例示すれば、炭化水素溶媒、芳香族系炭化水素溶媒、塩素化炭化水素溶媒、アルコール溶媒、エーテル溶媒、アミド

溶媒、ケトン溶媒、エステル溶媒、セロソルブ溶媒等の各種有機溶媒がある。

【0037】

基材は、塗工により被膜を形成できる材質、形状、構造体であれば良い。
好ましい材質として、木材、プラスチック、無機材料、有機材料、金属があり、
好ましい形状として、シート、板、角、管、円、球等があり、好ましい具体例として、板状ガラス、シリコンウエハ、各種形状のプラスチック、建材、金属板等がある。

【0038】

本発明の耐熱性被膜の作成条件としては、大気中又は窒素ガス等の不活性ガス中において、上記の溶液を基材の表面に塗布等によって展開した後、適宜の時間、即ち、1分～10時間、好ましくは1分から1時間にわたり、加熱処理して溶媒を乾燥除去することにより被膜が形成される。その加熱温度は、40℃以上、300℃未満の範囲であるが、50～200℃の範囲が望ましい。

【0039】

また、本発明では、得られた被膜を、不活性ガス中、高温で1分間以上にわたって熱処理することにより、耐熱性の硬化被膜とすることができる。その熱処理は100～1500℃の範囲の温度で選ぶことができるが、被膜上のSi-HとC=C（もしくはC≡C）の間の熱ヒドロシリル化反応が起って硬化するのに有効な熱処理温度であればよく、150～1000℃の範囲が好ましい。

【0040】

本発明の耐熱性硬化被膜は、シルセスキオキサン系ポリマーの有する耐熱性、耐水性、耐薬品性、安定性、電気絶縁性及び耐擦傷性等の機械的強度等において良好な諸特性を有するから、エレクトロニクス分野、光機能材料分野を初めとする広範な分野における物品或いは部品等の被膜や層として用いることができるものであり、半導体等におけるパッシベーション膜、レジスト膜、層間絶縁膜等に用いることができ、また、各種の保護膜として使用できるものである。

【0041】

【実施例】

次に本発明を実施例により説明する。実施例中、Meはメチル基を意味する

実施例 1

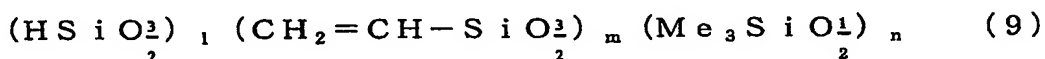
攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエトキシシラン 24.7 g (0.15 モル)、ビニルトリメトキシシラン 22.2 g (0.15 モル)、ヘキサメチルジシロキサン 2.4 g (0.015 モル)、トルエン 37.0 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水 20 g、濃塩酸 0.5 g、エタノール 10 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。

滴下終了後、75℃で 4 時間還流を続けた。水 150 g を加え、静置すると 2 層に分離し、下層がポリマー層なので分取し、上層をトルエン 100 g により抽出した。トルエン層とポリマー層を合わせ、水分定量受器を装着したフラスコに戻し、共沸によって水とエタノールを留出させ、冷却後、ろ過、濃縮して本発明のケイ素含有高分子化合物 19.0 g を得た。収率は 85% であった。

なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式 (9) で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0042】

【化 10】



(式中 1 : m : n = 1 : 1 : 0.2)

【0043】

分子量 (GPC, テトラヒドロフラン溶媒, 標準ポリスチレン換算) :

Mw (重量平均分子量) = 2.0×10^3 Mn (数平均分子量) = 1.0×10^3 粘度 (25℃) : $1.2 \times 10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0044】

¹H NMR δ (ppm) :

-0.4 ~ 0.4 (br, 1.8H), 4.2 ~ 5.0 (br, 1H), 5.4 ~ 6.2 (br, 3H)

【0045】

$^{29}\text{Si NMR } \delta \text{ (ppm)} :$

-89~-82 (br, 1Si), -70~-63 (br, 0.99Si), 8~15 (br, 0.19Si)

【0046】

同様に、トリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびヘキサメチルジシロキサンを第1表に示す通りの比率で仕込み、本発明のケイ素含有高分子化合物を得た。なお生成物の物性を併せて第1表に示した。

【0047】

【表1】

第 1 表

仕込みmol比 A : B : C	Mw	粘度 (25℃) [Pa · s]	式 (9) 中の l : m : n
1 : 1 : 0.1	2.0×10^3	1.2×10^0	1 : 1 : 0.2
1 : 1 : 0.05	6.2×10^3	7.3×10^0	1 : 1 : 0.1
1 : 1 : 0.02	2.3×10^4	4.5×10^1	1 : 1 : 0.04
0.2 : 1.8 : 0.1	1.9×10^3	1.0×10^0	0.2 : 1.8 : 0.2
1.8 : 0.2 : 0.1	2.2×10^3	1.4×10^0	1.8 : 0.2 : 0.2

A : トリエトキシシラン

B : ビニルトリメトキシシラン

C : ヘキサメチルジシロキサン

【0048】

得られた生成物はいずれもメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解した。

【0049】

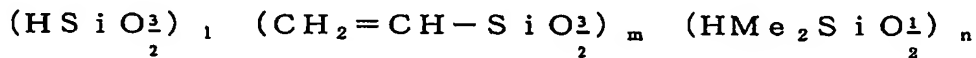
実施例 2

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエトキシシラン 24.7 g (0.15 モル)、ビニルトリメトキシシラン 22.2 g (0.15 モル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 2.0 g (0.015 モル)、トルエン 37.0 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水 20 g、濃塩酸 0.5 g、エタノール 10 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。

実施例 1 と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明のケイ素含有高分子化合物 19.2 g を得た。収率は 88 % であった。なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0050】

【化 11】



(式中 $l : m : n = 1 : 1 : 0.2$)

【0051】

粘度 (25℃) : $1.1 \times 10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0052】

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm) :

-0.4 ~ 0.4 (br, 1.2 H), 4.2 ~ 5.0 (br, 1.2 H), 5.4 ~ 6.2 (br, 3 H)

【0053】

$^{29}\text{Si NMR}$ δ (ppm) :

-89 ~ -82 (br, 1 Si), -70 ~ -63 (br, 0.98 Si), -12 ~ -5 (br, 0.2 Si)

【0054】

分子量;

$M_w = 2.2 \times 10^3$

$M_n = 1.2 \times 10^3$

【0055】

得られた生成物はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解した。

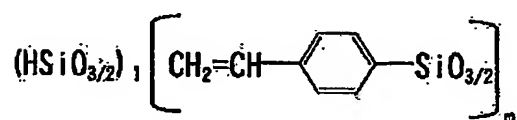
【0056】

実施例 3

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエトキシシラン 24.7 g (0.15 モル)、パラスチリルトリメトキシシラン 33.7 g (0.15 モル)、トルエン 37.0 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水 20 g、濃塩酸 0.5 g、エタノール 10 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。実施例 1 と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明のケイ素含有高分子化合物 27.8 g を得た。収率は 89% であった。なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0057】

【化 12】



(式中 1 : m = 1 : 1)

【0058】

粘度 (25℃) : $5.2 \times 10^1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0059】

 ^1H NMR δ (ppm) :

4.2~5.0 (br, 1H), 5.3~6.8 (br, 3H), 7.1~7.8 (br, 4H)

【0060】

 ^{29}Si NMR δ (ppm) :

-89~-82 (br, 1Si), -70~-63 (br, 0.99Si)

【0061】

分子量;

 $M_w = 6.2 \times 10^3$ $M_n = 3.2 \times 10^3$

【0062】

得られた生成物はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解した。

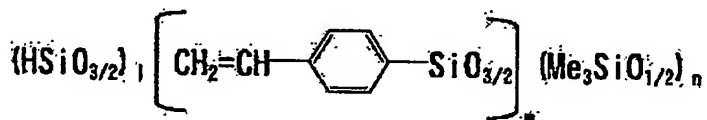
【0063】

実施例 4

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエトキシシラン 24.7 g (0.15 モル)、パラスチリルトリメトキシシラン 33.7 g (0.15 モル)、ヘキサメチルジシロキサン 2.4 g (0.015 モル)、トルエン 37.0 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水 2.0 g、濃塩酸 0.5 g、エタノール 10 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。実施例 1 と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明のケイ素含有高分子化合物 28.3 g を得た。収率は 84% であった。なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0064】

【化 13】



(式中 1 : m : n = 1 : 1 : 0.2)

【0065】

粘度 (25℃) : $3.8 \times 10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0066】

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm) :

-0.4 ~ 0.4 (br, 1.8H), 4.2 ~ 5.0 (br, 1H), 5.3 ~ 6.8 (br, 3H), 7.1 ~ 7.8 (br, 4H)

【0067】

$^{29}\text{Si NMR}$ δ (ppm) :

-89 ~ -82 (br, 1Si), -70 ~ -63 (br, 1Si), 8 ~ 15

(b r, 0.2 Si)

【0068】

分子量;

$$M_w = 2.3 \times 10^3$$

$$M_n = 1.4 \times 10^3$$

【0069】

得られた生成物はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解した。

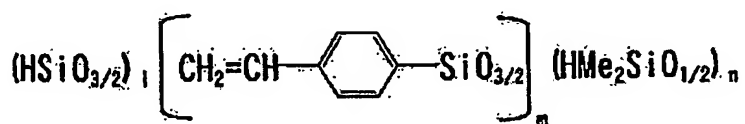
【0070】

実施例 5

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエトキシシラン 24.7 g (0.15 モル)、パラスチリルトリメトキシシラン 33.7 g (0.15 モル)、1, 1, 3, 3-テトラメチルジシロキサン 2.0 g (0.015 モル)、トルエン 37.0 g を加え、70℃で加熱攪拌しながら、水 20 g、濃塩酸 0.5 g、エタノール 10 g の混合物を約 1 時間かけて滴下した。実施例 1 と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明のケイ素含有高分子化合物 27.6 g を得た。収率は 83% であった。なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0071】

【化 14】



(式中 1 : m : n = 1 : 1 : 0.2)

【0072】

粘度 (25℃) : $4.1 \times 10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0073】

$^1\text{H NMR}$ δ (ppm) :

-0.4~0.4 (br, 1.2H), 4.2~5.0 (br, 1.2H), 5.3~6.8 (br, 3H), 7.1~7.8 (br, 4H)

【0074】

$^{29}\text{Si NMR}$ δ (ppm) :

-89~-82 (br, 1Si), -70~-63 (br, 0.99Si),
-12~-5 (br, 0.19Si)

【0075】

分子量;

$M_w = 2.2 \times 10^3$

$M_n = 1.2 \times 10^3$

【0076】

得られた生成物はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、トルエン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミル、ヘキサン、四塩化炭素などの有機溶媒に溶解した。

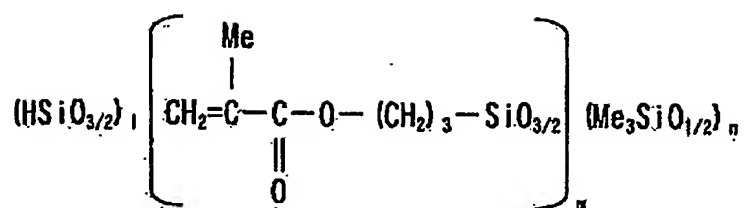
【0077】

実施例6

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエトキシシラン24.7g (0.15モル)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン37.7g (0.15モル)、ヘキサメチルジシロキサン2.4g (0.015モル)、トルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g、エタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下した。実施例1と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明のケイ素含有高分子化合物34.3gを得た。収率は92%であった。なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0078】

【化15】

(式中 $l : m : n = 1 : 1 : 0.2$)

【0079】

粘度 (25℃) : $3.2 \times 10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0080】

 $^1\text{H NMR}$ δ (ppm) :

-0.4~0.4 (br, 1.8H), 0.5~1.0 (br, 2H), 1.5~2.5 (br, 5H), 3.6~4.2 (br, 2H), 4.3~5.0 (br, 1H), 5.7~7.1 (br, 2H)

【0081】

 $^{29}\text{Si NMR}$ δ (ppm) :

-89~-82 (br, 1Si), -70~-63 (br, 0.99Si), 8~15 (br, 0.2Si)

【0082】

分子量:

 $M_w = 2.4 \times 10^3$ $M_n = 1.5 \times 10^3$

【0083】

得られた生成物はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。

【0084】

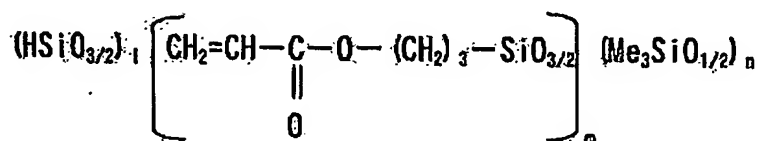
実施例7

攪拌機、還流管、滴下ロートおよび温度計を備えた四つ口フラスコにトリエ

トキシシラン24.7g (0.15モル)、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン35.2g (0.15モル)、ヘキサメチルジシロキサン2.4g (0.015モル)、トルエン37.0gを加え、70℃で加熱攪拌しながら、水20g、濃塩酸0.5g、エタノール10gの混合物を約1時間かけて滴下した。実施例1と同様の操作により、分離、濃縮させて本発明のケイ素含有高分子化合物31.7gを得た。収率は90%であった。なお、生成物の物性は、次の通りであり、下式で示されるケイ素含有高分子化合物が得られたことを確認した。

【0085】

【化16】



(式中 1 : m : n = 1 : 1 : 0.2)

【0086】

粘度 (25℃) : $3.2 \times 10^0 \text{ Pa} \cdot \text{s}$

【0087】

 $^1\text{H NMR}$ δ (ppm) :

-0.4~0.4 (br, 1.8H), 0.5~1.0 (br, 2H), 1.9~2.5 (br, 2H), 3.6~4.2 (br, 2H), 4.3~5.0 (br, 1H), 5.7~7.1 (br, 3H)

【0088】

 $^{29}\text{Si NMR}$ δ (ppm) :

-89~-82 (br, 1Si), -70~-63 (br, 0.98Si), 8~15 (br, 0.2Si)

【0089】

分子量;

 $M_w = 2.3 \times 10^3$ $M_n = 1.1 \times 10^3$

【0090】

得られた生成物はメタノール、エタノール、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、メチルイソブチルケトン、酢酸イソアミルには溶解したが、ヘキサン、四塩化炭素、クロロホルム、トルエン等には難溶であった。

【0091】

実施例 8

実施例 1 で得られた上式 (9) で示されるケイ素含有高分子化合物 10 g と塩化白金酸 1 mg とを室温で 5 分間攪拌した後、120℃で 1 時間加熱した。これにより、不溶不融の樹脂組成物が得られた。この加熱の際、不飽和基を有する化合物が気化することはなかった。

このものの TGA を測定した。窒素雰囲気下、10℃/min で 625℃まで加熱した場合の熱重量損失は、5.0% であった。空気雰囲気下で同様に加熱した場合でも、84.3% が残存し、Td5 (加熱前の重量を基準として、熱重量損失の割合が 5wt% となった温度) は 405℃に達した。また、500℃までの DSC では、ガラス転移点と見られる変化は、はっきりとは確認されなかった。

同様に、実施例 1 にてトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびヘキサメチルジシロキサン of の仕込み比率を変えることで得られたケイ素含有高分子化合物 10 g と塩化白金酸 1 mg とを室温で 5 分間攪拌した後、120℃で 1 時間加熱した。これにより得られた樹脂組成物の性状及び熱分析の結果を併せて第 2 表に示した。

【0092】

【表 2】

第 2 表

仕込みmol比 A : B : C	式 (9) 中の l : m : n	性状 (120℃1hr 加熱後)	窒素雰囲気 下の Td5 (TGA)	空気雰囲気 下の Td5 (TGA)
1 : 1 : 0.1	1 : 1 : 0.2	不溶不融	625℃	405℃
1 : 1 : 0.05	1 : 1 : 0.1	不溶不融	820℃	615℃
1 : 1 : 0.02	1 : 1 : 0.04	不溶不融	855℃	650℃
0.2 : 1.8 : 0.1	0.2 : 1.8 : 0.2	トルエンに可溶	355℃	260℃
1.8 : 0.2 : 0.1	1.8 : 0.2 : 0.2	トルエンに可溶	385℃	275℃

A : トリエトキシシラン

B : ビニルトリメトキシシラン

C : ヘキサメチルジシロキサン

【0093】

実施例 9

実施例 2 で得られたケイ素含有高分子化合物 10 g と塩化白金酸 1 mg とを室温で 5 分間攪拌した後、120℃で 1 時間加熱した。これにより、不溶不融の樹脂組成物が得られた。この加熱の際、不飽和基を有する化合物が気化することはない。

このものの TGA を測定した。窒素雰囲気下、10℃/min で 1065℃まで加熱した場合の熱重量損失は、5.0% であった。空気雰囲気下で同様に加熱した場合でも、90.2% が残存し、Td5 は 620℃ に達した。また、500℃ までの DSC では、ガラス転移点と見られる変化は、はっきりとは確認されなかった。

同様に、実施例 3 ~ 7 で得られたケイ素含有高分子化合物 10 g と塩化白金酸 1 mg とを室温で 5 分間攪拌した後、120℃で 1 時間加熱した。これにより得られた樹脂組成物の性状及び熱分析の結果を併せて第 3 表に示した。

【0094】

【表 3】

第 3 表

ケイ素含有高分子化合物	性状 (120℃1hr 加熱後)	窒素雰囲気下 のTd5 (TGA)	空気雰囲気下 のTd5 (TGA)
実施例 2 のケイ素含有高分子化合物	不溶不融	1065℃	620℃
実施例 3 のケイ素含有高分子化合物	不溶不融	962℃	630℃
実施例 4 のケイ素含有高分子化合物	不溶不融	595℃	390℃
実施例 5 のケイ素含有高分子化合物	不溶不融	1025℃	675℃
実施例 6 のケイ素含有高分子化合物	不溶不融	450℃	320℃
実施例 7 のケイ素含有高分子化合物	不溶不融	510℃	340℃

【0095】

実施例 10

実施例 1 で得られた上式 (9) で示されるケイ素含有高分子化合物 0.1 g にテトラヒドロフラン 0.9 g を加え樹脂溶液を調製した。

次に、その樹脂溶液を回転数 1000 rpm で 30 秒間かけて 3 インチのシリコンウエハにスピンコートした後、直ちに 110℃ で 10 分間加熱して膜厚 0.5 μm からなる被膜を得た。この被膜はクラックのない平滑な膜であった。また、得られた被膜を、400℃×30 分および 700℃×30 分で加熱したがクラックは発生しなかった。

同様に、実施例 1 にてトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシランおよびヘキサメチルジシロキサン仕込み比率を変えることで得られたケイ素含有高分子化合物 0.1 g にテトラヒドロフラン 0.9 g を加え樹脂溶液を調製した。それらの樹脂溶液を回転数 1000 rpm で 30 秒間かけて 3 インチのシリコンウエハにスピンコートした後、直ちに 110℃ で 10 分間加熱して被膜を得た。これにより得られた被膜の膜厚と状態及び 400℃×30 分および 700℃×30 分で加熱した結果を併せて第 4 表に示した。

なお、第4表の被膜の状態を示す欄において、クラックが発生しなかった場合に「○」、クラックが発生した場合に「×」と表示した（以下の表においても、同じ。）。

【0096】

【表4】

第 4 表

仕込みm o l 比 A : B : C	式 (9) 中の l : m : n	被膜の膜厚	被膜の状態		
			110 °C 10 分加熱後	400 °C 30 分加熱後	700 °C 30 分加熱後
1 : 1 : 0.1	1 : 1 : 0.2	0.5 μ m	○	○	○
1 : 1 : 0.05	1 : 1 : 0.1	0.7 μ m	○	○	○
1 : 1 : 0.02	1 : 1 : 0.04	1.0 μ m	○	○	○
0.2 : 1.8 : 0.1	0.2 : 1.8 : 0.2	0.5 μ m	○	×	×
1.8 : 0.2 : 0.1	1.8 : 0.2 : 0.2	0.5 μ m	○	×	×

A : トリエトキシシラン

B : ビニルトリメトキシシラン

C : ヘキサメチルジシロキサン

【0097】

実施例 11

実施例2で得られたケイ素含有高分子化合物0.1gにテトラヒドロフラン0.9gを加え樹脂溶液を調製した。

次に、その樹脂溶液を回転数1000rpmで30秒間かけて3インチのシリコンウエハにスピンコートした後、直ちに110℃で10分間加熱して膜厚0.6 μ mからなる被膜を得た。この被膜はクラックのない平滑な膜であった。また、得られた被膜を、400℃×30分および700℃×30分で加熱したがクラックは発生しなかった。

同様に、実施例3～5で得られたケイ素含有高分子化合物0.1gにテトラヒドロフラン0.9gを加え樹脂溶液を調製した。それらの樹脂溶液を回転数1000rpmで30秒間かけて3インチのシリコンウエハにスピンコートした後、直ちに110℃で10分間加熱して被膜を得た。これにより得られた被膜の膜厚と状態及び400℃×30分および700℃×30分で加熱したの結果を併せ

て第5表に示した。

【0098】

【表5】

第 5 表

ケイ素含有高分子化合物	被膜 の 膜厚	被膜の状態		
		110℃10分 加熱後	400℃30分 加熱後	700℃30分 加熱後
実施例2のケイ素含有高分子化合物	0.6 μm	○	○	○
実施例3のケイ素含有高分子化合物	1.5 μm	○	○	○
実施例4のケイ素含有高分子化合物	0.8 μm	○	○	○
実施例5のケイ素含有高分子化合物	0.7 μm	○	○	○

【0099】

【発明の効果】

本発明により、加熱しても作業環境を汚染するようなガスを発生しない新規なケイ素含有高分子化合物、そのヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物及び耐熱性被膜が提供される。

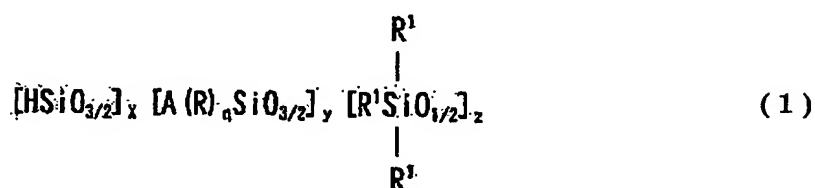
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規なケイ素含有高分子化合物、そのヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物及び耐熱性被膜を提供する。

【解決手段】 下式で表され、重量平均分子量が500～500,000であるケイ素含有高分子化合物、

【化1】



[式中、Aは炭素-炭素不飽和基を有する炭素数2～10の有機基、Rは炭素数1～20のアルキレン基、炭素数6～20の2価の芳香族基もしくは炭素数3～20の2価の脂環式基、nは0または1、R¹はHもしくは炭素数1～10のアルキル基、x、yは正の数であり、zは0または正の数であって、 $0 \leq z / (x + y) \leq 2$ かつ $0.2 \leq y / x \leq 5$ である。]

前記ケイ素含有高分子化合物のヒドロシリル化重合体を含有する耐熱性樹脂組成物、

及び前記ケイ素含有高分子化合物の有機溶媒溶液を基材上に展開してなる被膜を熱ヒドロシリル化反応により硬化させた耐熱性被膜。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 2 0 3 4 1 2
受付番号	5 0 3 0 1 2 5 6 9 9 7
書類名	特許願
担当官	第三担当上席 0 0 9 2
作成日	平成 1 5 年 7 月 3 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成 1 5 年 7 月 2 9 日
-------	--------------------

特願 2 0 0 3 - 2 0 3 4 1 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 3 0 3 4]

1. 変更年月日 1 9 9 4 年 7 月 1 4 日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都港区西新橋 1 丁目 1 4 番 1 号

氏 名 東亜合成株式会社